Ueber

Esterkondensationen mit Ortho-Brombenzylcyanid

und

Ortho-Brom-Phenylessigester.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität Tübingen

vorgelegt von

Max Fischer

aus Tübingen.

ACAD. MED. BAT. KIEL.

Tübingen.

Buchdruckerei von Hermann Kirschmer

1910.

Von der Fakultät angenommen am 30. November 1910.

Dem Andenken
meiner lieben Mutter!

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen auf Veranlassung und unter Leitung von

Herrn **Professor Dr. W. Wislicenus**

ausgeführt.

Ich erlaube mir Herrn Professor Dr. W. Wislicenus auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank für das mir stets entgegengebrachte Interesse und Wohlwollen auszusprechen.

Einleitung.

Durch die Arbeiten von W. Wislicenus und L. Claisen sind die Ester-Kondensationen zu einer ausserordentlich ausgiebigen synthetischen Methode geworden. Sie besteht darin, dass Säureester sehr verschiedener Art unter der Wirkung von Natrium, Kalium, Natriumaethylat etc. in Verbindungen eingreifen, welche eine durch benachbarte Doppelbindungen reaktionsfähige Methylengruppe besitzen. Unter Alkoholaustritt entstehen dabei zunächst Natriumverbindungen ausserordentlich reaktionsfähiger Substanzen, unter denen die Ketoverbindungen an Zahl und Bedeutung obenan stehen. In seiner auf die Veranlassung von W. Wislicenus im vorigen Jahre angefertigten Dissertation gibt E. Kostenbader[1]) eine Uebersicht über die Methode. Es wird hier auf den wesentlichen Unterschied in der Funktion der beiden Komponenten der Reaktion aufmerksam gemacht und diese als Esterkomponente und als Methenkomponente bezeichnet.

Zu den Esterkomponenten die besonders leicht reagieren, gehört auch das Aethylnitrat. Es ist zuerst von J. Thiele[2]) und W. Wislicenus[3]) zur Darstellung der Natriumsalze von Isonitroverbindungen benutzt worden. Als typische Synthese dieser Art kann die im Jahre 1902 von W. Wislicenus und A. Endres[4]) untersuchte Einwirkung von

1) Ueber die Methode der Ester-Kondensation und eine Erweiterung derselben, Dissertation, Tübingen 1909.

2) Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 33, 666 (1900).

3) Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 33, 773 (1900).

4) Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 35, 1775 (1902); 36, 1194 (1903).

Aethylnitrat und Natriumaethylat auf Benzylcyanid angesehen werden, bei welcher die Natriumverbindung des Phenyl-isonitro-acetonitrils entsteht.

$$C_6H_5 . CH_2 . CN + C_2H_5ONO_2 + C_2H_5ONa$$

$$= C_6H_5 . C(CN)(NOONa) + 2C_2H_5OH$$

Die freie Verbindung konnte nicht erhalten werden, da beim Ansäuern eine weitgehende Zersetzung eintritt. Indessen erwies sich auch das Natriumsalz als sehr reaktionsfähig. Von besonderem Interesse ist seine Spaltung durch Natronlauge. Je nach der Temperatur kann man hiebei Phenylnitromethan oder Stilben in guter Ausbeute darstellen.

Im Jahre 1905 haben W. Wislicenus und H. Wren[1]) die drei Xylylcyanide (Tolylacetonitril) und die beiden Naphthylacetonitrile mit gleichem Erfolge mit Aethylnitrat kondensiert; im Jahre 1908 folgte die Synthese des 9-Nitrofluorens aus Aethylnitrat und Fluoren durch W. Wislicenus und M. Waldmüller[2]), und im gleichen Jahr haben W. Wislicenus und H. Elvert[3]) über die Kondensation von Aethylnitrat und Para-Brombenzylcyanid berichtet. In dieser Arbeit ist insofern ein Fortschritt zu erkennen, als das bromierte Phenyl-nitro-acetonitril

$$Br . C_6H_4 . C(CN)(NOOH)$$

und seine Abkömmlinge beständiger sind, als die nichtbromierten Substanzen von Endres und Wren. Infolgedessen konnten die mannigfaltigen Reaktionen eingehender studiert

1) Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft 38, 502 (1905).
2) Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft 41, 3334 (1908).
3) Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft 41, 4121 (1908).

werden. Zu den interessantesten Derivaten, die durch diese Synthese zugänglich wurden, zählt die Para-Bromphenyl-Amino-Essigsäure

$$Br . C_6H_4 . CH(NH_2)COOH$$

und das para-Brombenzoylcyanid

$$Br . C_6H_4 . CO . CN$$

W. Wislicenus und R. Schäfer[1]) zeigten dann, dass mit Hilfe dieser Reaktion auch für das nichtbromierte Benzoylcyanid eine gute Herstellungsmethode gefunden war.

Endlich wurde dann durch W. Wislicenus und R. Grützner[2]) der Verlauf der Einwirkung von Aethylnitrat auf die Säureester mit einer reaktionsfähigen Methengruppe, namentlich den Phenylessigester aufgeklärt. Die Reaktion führt hier unter Abspaltung der Carbaethoxylgruppe als Kohlensäureester zum Phenylnitromethan bezw. seiner Metallverbindung:

$$C_6H_5 . CH_2 . COOC_2H_5 + C_2H_5ONO_2 + C_2H_5ONa$$
$$= C_6H_5 . CH . NOONa + CO(OC_2H_5) + C_2H_5OH$$

Es war nun von Interesse, die gleiche Synthese mit dem Ortho-Brombenzylcyanid durchzuführen, obwohl dieses sehr viel schwerer zugänglich ist, als die betreffende p-Verbindung. Dieser Aufgabe habe ich mich unterzogen und im Anschluss an die Kondensation mit Aethylnitrat auch die mit Ameisensäureester untersucht.

---

1) Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft 41, 4169 (1908).
2) Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft 42, 1930 (1909).

Allgemeiner Teil.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547023_0021

Elvert hatte bei der Kondensation von p-Brombenzylcyanid mit Aethylnitrat als Kondensationsmittel Natriumaethylat benutzt. Nachdem aber in anderen Fällen [1]) Kaliumaethylat sich als besonders vorteilhaft erwiesen hatte, wurde es von mir ausschliesslich angewendet. Bei der Synthese des Elvertschen p-Bromphenylnitroacetonitrils konnte hierdurch die Ausbeute auf 92 % der Theorie gesteigert werden. Besonders vorteilhaft erwies sich Kaliumaethylat aber bei der Kondensation von Aethylnitrat mit Ortho-Brombenzylcyanid. Mit Natriumaethylat konnte nur eine recht schlechte Ausbeute von ca. 30 % der Theorie erreicht werden, mit Kaliumaethylat liess sie sich bequem auf 75 % steigern.

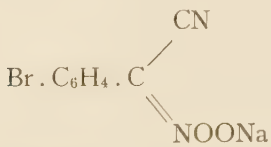
Was die Herstellung des Ortho-Brombenzylcyanids betrifft, war dieselbe zuerst mit ziemlichen Schwierigkeiten verknüpft. Schon die unangenehmen Eigenschaften des Ortho-Brombenzylbromids, aus welchem mit Cyankalium das Cyanid gewonnen wurde, und welches die Schleimhäute und Augen sehr heftig angreift, machen sehr vorsichtiges Arbeiten nötig, besonders bei der Destillation mit Wasserdampf. Jackson [2]) gibt an, dass das Cyanid nicht destilliert werden konnte. In der Tat erhielt ich auch bei den ersten Versuchen, bei welchen allerdings das Ortho-Brombenzylcyanid zuerst mit Wasserdampf gereinigt wurde, stets Brombenzoesäure in ziemlicher Menge. Später wurde jedoch gefunden, dass das rohe Cyanid direkt im Vakuum destilliert werden kann und zwar ohne merkliche Zersetzung.

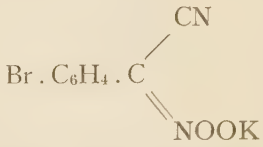
---

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 41; 3334 (1908). 3761 (1908). 42, 1140, 1930 (1909).

2) American chemical Journ. II. 316 (1881).

Das Kalium- ist wie das Natriumsalz des Ortho-Bromphenylisonitroacetonitrils



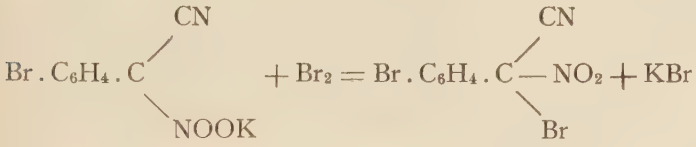


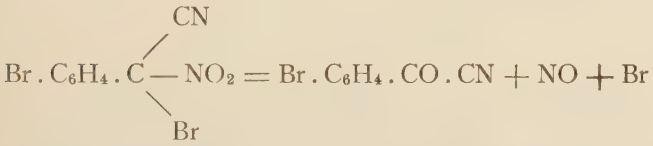
sehr beständig, und kann aus Alkohol ohne besondere Vorsicht umkristallisiert werden. In wässeriger Lösung erhält man mit Eisenchlorid keinerlei Färbung, im Gegensatz zur p-Verbindung, welche einen grünen Niederschlag liefert. Dagegen wird die alkoholische Lösung durch Eisenchlorid braunrot gefärbt, während die entsprechende Reaktion bei der p-Verbindung dunkelgrün ist. Die Ortho-Verbindung ist ferner charakterisiert durch ihren äusserst süssen Geschmack. Er ist so intensiv, dass die beim Pulvern im Mörser entstehenden kleinen Staubpartikelchen, die durch die Atmung in den Mund kommen, sofort einen unangenehm süssen Geschmack hervorrufen. Die Salze der analogen p-Bromverbindungen zeigen keinen Geschmack.

Während Endres das freie Phenylisonitroacetonitril überhaupt nicht darstellen konnte, und Elvert das p-Bromphenylisonitroacetonitril nur kurze Zeit unzersetzt aufbewahren konnte, ist das Ortho-Bromphenylisonitroacetonitril verhältnismässig beständig. Es gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid tiefrote schöne Färbung. Eine Zersetzung war bei Zimmertemperatur erst nach etwa 14 Tagen zu bemerken, während die p-Verbindung schon nach zwei Tagen völlig zersetzt war. Selbst nach sechs Wochen war der grösste Teil noch unverändert. Als Spaltungsprodukt konnte nur das Diorthobromstilbendicyanid

isoliert werden, und auch dieses nur in schlechter Ausbeute. Bei der Behandlung der Kaliumverbindung mit Brom entsteht

das ölige Bromphenylnitrobromacetonitril, das aber nicht isoliert werden konnte. Es spaltet in der Wärme glatt Stickoxyd und Brom ab und liefert das schon bekannte Ortho-Brombenzoylcyanid.





Dieses gibt mit Phenylhydrazin unter Abspaltung von Blausäure das Phenylhydrazid der Ortho-Bromphenylessigsäure.

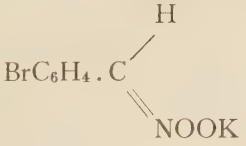
$$Br . C_6H_4 . CO . NH . NH . C_6H_5.$$

Bei der Reduktion mit Zink und Natronlauge erhielt ich die noch unbekannte Ortho-Bromphenylaminoessigsäure

$$Br . C_6H_4 . CH(NH_2)COOH.$$

Sie ist sehr beständig und kann sogar unzersetzt sublimiert werden. Die Analyse war aus demselben Grunde ziemlich schwierig, da sich die Substanz sehr schwer zersetzte.

Kocht man das Kaliumsalz des Ortho-Bromphenylisonitroacetonitrils längere Zeit mit verdünnter Natronlauge, so erhält man in guter Ausbeute das Kaliumsalz des Ortho-Bromphenylisonitromethans:



Dieses liefert beim Ansäuern die freie Verbindung, die sich ziemlich langsam in die gewöhnliche Nitroform

$$BrC_6H_4 . CH_2 . NO_2$$

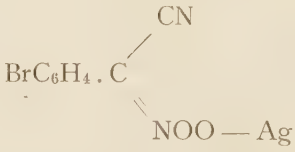
umlagert. Auch hier zeigte sich deutlich, wie bei der freien Verbindung des Ortho-Bromphenylnitroacetonitrils der Einfluss der Ortho-Stellung des Broms auf die Beständigkeit der sauren Isonitroform. Bei der p-Verbindung fand die Umlagerung sofort statt, während der Ortho-Körper noch nach einer Stunde deutliche Eisenchloridreaktion gibt und erhöhten Schmelzpunkt hat, — also wohl in der Isonitroform vorliegt.

Beim Erhitzen mit Natronlauge im Einschlussrohr entstand das Diorthobromstilben:

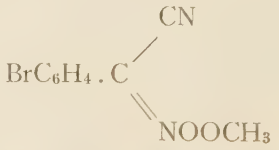
$$Br \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH \cdot C_6H_4 \cdot Br$$

in annehmbarer Ausbeute, daneben bildete sich noch ein Körper von bedeutend niedrigerem Schmelzpunkt aber gleicher prozentischer Zusammensetzung, der wohl eine geometrisch-isomere Form, das Isostilben, darstellt. Eine genauere Untersuchung dieser Substanz war wegen der geringen Menge und der schwierigen Trennung von anderen Nebenprodukten nicht möglich.

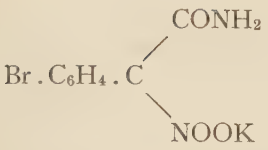
Fällt man eine konzentrierte wässerige Lösung des Kaliumsalzes mit Silbernitrat, so erhält man das Silbersalz des Ortho-Bromphenylisonitroacetonitrils



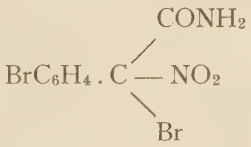
in quantitativer Ausbeute. Auf dieses wirkt Jodmethyl sehr heftig ein und es entsteht bei genügender Kühlung der Bromphenylisonitroacetonitrilmethylester



Bei der Behandlung mit 2 %igem Wasserstoffsuperoxyd erhält man in guter Ausbeute das Kaliumsalz des Bromphenylisonitroacetamids



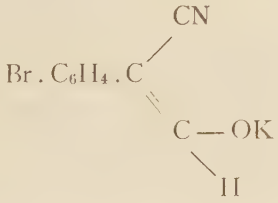
welches sehr schön kristallisiert. Brom wirkt in der Kälte darauf ein und es entsteht das Bromphenylnitrobromacetamid



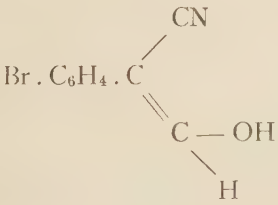
Die Versuche, durch Abspaltung von Brom und Stickoxyd das Brombenzoylameisensäureamid darzustellen, misslangen, da sich beim Erhitzen noch zugleich Wasser abspaltet. Man erhält wie oben das Ortho-Brombenzoylcyanid

$$Br . C_6H_4 . CO . CN.$$

Auch mit Ameisensäureester lässt sich das Ortho-Brombenzylcyanid mit Hilfe von Kaliumaethylat leicht kondensieren. Man erhält dabei das Kaliumsalz des Bromphenylformylacetonitrils

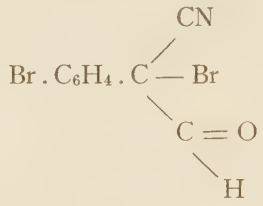


Auch die freie Verbindung ist durch Ansäuern leicht erhältlich:



Die alkoholische Lösung des Kaliumsalzes gibt mit wenig Eisenchlorid rote, mit viel eine blaue Färbung. Die freie Verbindung liefert mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung.

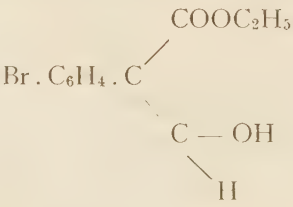
Mit Brom behandelt, erhält man das Bromphenylformylbromacetonitril:



Aus dem durch Vakuumdestillation gereinigten Ortho-Brombenzylcyanid konnte der Ortho-Bromphenylessigester mittels absolutem Alkohol Salzsäure und der berechneten Menge Wasser hergestellt werden:

$$BrC_6H_4 . CH_2 . COOC_2H_5$$

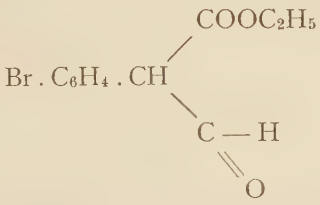
Bei der Kondensation des Ortho-Bromphenylessigesters mit Natriumdraht und Ameisensäureester in berechneter Menge, entstand beim Ansäuern der Ortho-Bromphenylformylessigester.



Er bildet ein gelbes dickflüssiges Oel mit violettroter Eisenchloridreaktion. Der Ester kann über das Kupfersalz gereinigt werden. Während es beim p-Bromphenylformylessigester nicht gelang, eine feste β-Form ohne Eisenchloridreaktion herzustellen, war es mir möglich, beim Ortho-Bromphenylformylessigester eine solche zu erhalten.

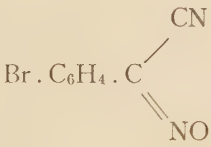
Beim Einträufeln einer wässerigen verdünnten Lösung des Natriumsalzes in kalte verdünnte Schwefelsäure unter starker

Kühlung, fiel ein weisser fester Körper aus, der aus Chloroform ausgefällt und gereinigt werden konnte. Er gab nur schwache Eisenchloridreaktion und schmolz bei 79—81°. Nach dem Schmelzen ist die Eisenchloridreaktion bedeutend stärker. Der Körper ist offenbar die feste Aldoform des Ortho-Bromphenylformylessigesters:



Experimenteller Teil.

Herstellung des Kaliumsalzes des p-Bromphenylisonitroacetonitrils.



20 g des nach Elvert[1]) dargestellten p-Brombenzylcyanids werden in 20 g völlig absolutem, über Natrium getrocknetem Alkohol gelöst, und hiezu 10 g (1 Molekül) Aethylnitrat gegeben. Ferner werden 4 g Kalium (1 Atom) in 40 g absolutem Alkohol (in diesem Falle ohne aetherische Verdünnung wie später) am Rückflusskühler gelöst. Die beiden Lösungen werden dann unter starker Abkühlung durch eine Kältemischung im Verlauf von 5—10 Minuten allmählich zusammen gegeben. Ohne Kühlung erwärmt sich das Reaktionsgemisch ziemlich stark. Die Flüssigkeit färbt sich sofort schwach rötlich, und nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung eines weissen Kristallbreis. Nach einigen Stunden war die ganze Masse kristallinisch erstarrt. Der Kristallbrei wird dann abgenutscht, mit etwas absolutem Aether gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 26,5 g entsprechend 92 % der Theorie. Aus Alkohol kristallisiert die Substanz in schönen, schwach gelblich schimmernden Blättchen, die sich beim Erhitzen auf 250° bräunen, und bei 255° unter Zersetzung schmelzen.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, die wässerige Lösung reagiert gegen Lackmus neutral. Sie gibt mit Eisen-

1) Dissertation Tübingen 1907, S. 19—20.

chlorid einen grünen flockigen Niederschlag, mit Silbernitrat einen schwach gelben, der sich im Lichte dunkel färbt. Auch die alkoholische Lösung des Salzes gibt mit Eisenchlorid dunkelgrüne Färbung. Es ist dies ein direktes Mittel zur Unterscheidung von der Ortho-Verbindung (s. u.).

Die Analyse ergab:

Berechnet für $C_8H_4N_2O_2BrK$		Gefunden
C	34,4	34,6
H	1,4	1,8
N	10,0	10,0
Br	28,6	28,3
K	13,9	13,6

0,1268 g Substanz gaben 0,1612 g CO_2, und 0,0207 g H_2O
0,3521 g „ „ 0,1060 g K_2SO_4
0,2708 g „ „ 23,7 ccm N bei 15 ° und 733 mm
0,1694 g „ „ 0,1129 g AgBr.

Darstellung des Ortho-Brombenzylcyanids [1]).

$Br.C_6H_4.CH_2.CN$

Toluol wird zuerst in der Kälte bei Gegenwart eines Halogenübertreters (Jod) bromiert. Man erhält dabei ein Gemenge von Ortho- und Para-Bromtoluol, welches dann ohne weitere Trennung mit einer zweiten Menge Brom in der Wärme und ohne Ueberträger behandelt wurde. Zu dieser zweiten Bromierung ist Sonnenlicht notwendig. Auf diese Weise erhält man ein Gemenge von Ortho- und Para-Brombenzylbromid. Lässt man das Reaktionsgemenge einige Stunden an einem kühlen Ort stehen, so scheidet sich der grösste Teil des Para-Brombenzylbromids in schönen langen, beinahe farblosen der-

1) W. Wislicenus, Elvert, Ber. der Deutsch. chem. Ges. 41, 4122 u. ff. (1908).

ben Nadeln aus. Schmelzpunkt 61.°. Das übrig bleibende Oel wird der fraktionierten Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Dabei geht zuerst das Ortho-Brombenzylbromid mit ziemlich viel unverändertem Bromtoluol als schwach gelb gefärbtes Oel über. Die späteren Fraktionen geben beim Abkühlen auf — 10—12° weitere Mengen der Para-Verbindung. Das nach dieser Behandlung zurückbleibende Oel wurde in einer Kohlensäure-Aethermischung auf — 25° abgekühlt und erstarrte dann völlig. Schon beim Abnutschen in einem nicht geheitzten Raume bei etwa 0° schmolz der Kristallbrei wieder zu einem gelben Oel und ganz geringe Mengen eines weissen Pulvers blieben zurück, welches aber bei Zimmertemperatur auch schmolz. Das Pulver stellte wohl die feste Ortho-Bromverbindung dar.

100 g des durch Ausfrierenlassen des Para-Brombenzylbromids gereinigten flüssigen noch Bromtoluolhaltigen Ortho-Brombenzylbromids wurden in einem sehr geräumigen Kolben mit 200 g Alkohol gelöst und zum Sieden erhitzt. Zu dieser heissen Lösung gibt man rasch eine siedende konzentrierte alkoholisch-wässerige Lösung von Cyankalium in berechneter Menge. Die Reaktion setzt sofort heftig ein, was an der Ausscheidung weisser Kristalle von Bromkalium zu erkennen ist. Nach etwa einer halben Stunde wird der grösste Teil des Alkohols aus einem Kochsalzbade abdestilliert, und die Reaktionsmasse mit viel Wasser versetzt. Es scheidet sich ein braunes Oel aus, welches in Aether aufgenommen und mit Natriumsulfat getrocknet wird. Der Aether wird dann abdestilliert und es verbleiben etwa 70 g eines rötlich braunen Oels, welches das noch mit Bromtoluol verunreinigte Ortho-Brombenzylcyanid darstellt. Zu einem anderen Versuche wurde reines, von Kahlbaum bezogenes Ortho-Bromtoluol als Ausgangsmaterial benutzt. Die Ausbeute und die Reinheit der daraus hergestellten Derivate war dieselbe, wie bei dem ersten Verfahren. Mit diesem Material wurden die meisten Kondensationen ausgeführt. Später wurde aber ein Verfahren zur völligen Reinigung des Cyanids gefunden.

Herstellung des reinen Ortho-Brombenzylcyanids.

$Br.C_6H_4.CH_2.CN$

Jackson[1] gibt an, dass das Ortho-Brombenzylcyanid nicht destilliert und gereinigt werden konnte. Eine von mir früher gemachte Probe, das mit Wasserdampf überdestillierte Cyanid im Vakuum zu destillieren, zeigte, dass das Cyanid sich zersetzt hatte, es schieden sich in der öligen Flüssigkeit Kristalle von Brombenzoesäure ab und die Kondensation misslang. Durch Erfahrungen, die Herr Dr. Elvert[2] neuerdings mit dem α- und β-Naphthylcyanid machte, unternahm ich nochmals den Versuch der Vakuumdestillation des rohen Ortho-Brombenzylcyanids. Ohne erst mit Wasserdampf zu behandeln wurde in Portionen von etwa 40 g bei einem Druck von ca. 13 mm destilliert. Dabei gingen zunächst etwa 7—10 g eines Oeles schon bei 60—80° über. Nach einer Mittelfraktion von insgesamt 5 g blieb der Siedepunkt konstant bei 145—155° und man erhielt ca. 20 g reines Cyanid. Der zuerst übergegangene Körper enthielt keinen Stickstoff. Er siedet bei gewöhnlichem Druck unzersetzt bei 177—178°. Es ist Ortho-Bromtoluol, wie auch aus der Analyse hervorgeht.

Analyse:

0,1438 g gaben 0,0552 g H_2O und 0,2582 g CO_2

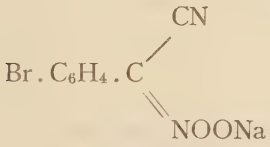
Berechnet für C_7H_7Br		Gefunden
H	4,1 %	4,3 %
C	49,1	49,0

Das reine Cyanid siedet unter 13 mm Druck bei 145 bis 147°. Die Ausbeute beträgt im ganzen etwa 24—25 g aus je 40 g Rohprodukt. Das Ortho-Brombenzylbromid ist ein farbloses nicht unangenehm aber charakteristisch nitrilartig riechendes Oel.

---

1) Jackson, Americ. chem. Journ. II. 315.
2) Privatmitteilung.

Darstellung des Natriumsalzes des Ortho-Bromphenylisonitroacetonitril.



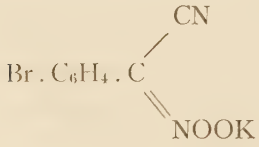
95 g Ortho-Brombenzylcyanid wurden in 100 g absolutem Alkohol gelöst und zu der kalten Lösung 45 g Aethylnitrat (1 Molekul) gegeben. Inzwischen wurden 11,5 g Natrium (1 Atom) in 200 g absolutem Alkohol gelöst und obige Mischung unter Abkühlung und Umschütteln zugegeben. Die Flüssigkeit färbt sich sofort braunrot und nach zweitägigem Stehen hatte sich auf dem Boden des Rundkolbens eine gelbe Masse angesetzt. Die Flüssigkeit wurde abgegossen und das Kondensationsprodukt in absolutem Alkohol heiss gelöst. Beim Abkühlen scheidet sich ein gelbliches Kristallpulver aus, welches beim Waschen mit Aether beinahe farblos wurde. Nach nochmaligem Umkristallisieren, ev. mit Tierkohle erhält man mikroskopisch kleine weisse, glänzende Blättchen, die bei 283 bis 285° unscharf unter Zersetzung schmelzen und bei höherer Temperatur unter Feuererscheinung verpuffen. Die Ausbeute betrug nur 20 g entsprechend 17 % der Theorie, jedoch ist aus der Mutterlauge mit viel Aether noch weitere Natriumverbindung ausfällbar. Das Natriumsalz des Ortho-Bromphenylisonitroacetonitrils schmeckt im Gegensatz zur analogen Para-Verbindung sehr stark süss. Die wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid weder Niederschlag noch Färbung. In alkoholischer Lösung dagegen erält man eine starke braunrote Färbung.

Die Analyse ergab:

0,4310 g Substanz gaben 0,1192 g Na_2SO_4
0,1706 g „ „ 0,1219 g AgBr
0,1113 g „ „ 0,1480 g CO_2 und 0,0187 g H_2O
0,0938 g „ „ 8,7 ccm N bei 14° und 745 mm.

Berechnet für $C_8H_4N_2O_2BrNa$		Gefunden
C	36,5 %	36,3 %
H	1,5	1,9
Br	30,4	30,4
N	10,7	10,8
Na	8,8	8,9

Darstellung des Kaliumsalzes des Ortho-Bromphenylisonitroacetonitril.



20 g Ortho-Brombenzylcyanid werden in ca. 50—100 g absolutem Aether gelöst und 9,5 g Aethylnitrat (1 Mol.) dazu gegeben. Ferner werden 4 g Kalium (1 Mol.) in etwa 150 g absolutem Aether suspendiert und dazu 12 g Alkohol (über Natrium getrocknet) gegeben. Nach einiger Zeit wird auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung des Kaliums erwärmt. Dann wird abgekühlt und allmählich unter stetem Umschütteln die Lösung des Cyanids zugegeben. Es tritt sofort starke Braunfärbung und Erwärmung ein. Nach Zugabe von etwa $^1/_3$ der Lösung beginnt die Ausscheidung der Kaliumverbindung. Man lässt dann über Nacht an einem kühlen Orte stehen und nutscht das entstandene Salz ab. Man erhält so eine rötlich gefärbte Masse, welche nach dem Waschen mit Aether eine hellere Farbe annimmt und im Vakuumexsikkator getrocknet wird. Nach dem Zerreiben im Mörser stellt die Substanz ein hellgelbes Pulver dar, welches aus absolutem Alkohol unter Zugabe von etwas Tierkohle umkristallisiert wird. In reinem Zustand bildet das Salz weisse glänzende Blättchen von stark süssem Geschmack, die sich beim Erhitzen auf 280 ° bräunen und bei 283—285 ° unter Zersetzung schmelzen. Die Ausbeute beträgt 18 g Rohprodukt entsprechend 65 %

der Theorie. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung, die wässerige mit Silbernitrat einen schwach gelb gefärbten Niederschlag. Beim Erhitzen verpufft das Salz unter Feuererscheinung. Die wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid keinerlei Färbung, während das Parasalz einen schmutzig-grünen Niederschlag liefert.

Die Analyse ergab:

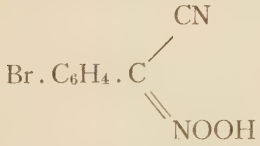
0,2593 g Substanz gaben 0,0808 g K_2SO_4
0,1033 g „ „ 0,1313 g CO_2 und 0,0175 g H_2O
0,1742 g „ „ 0,1231 g AgBr
0,1144 g „ „ 9,9 ccm N bei 746 mm und 15 °.

Berechnet für $C_8H_4N_2O_2BrK$		Gefunden
C	34,4 %	34,7 %
H	1,4	1,5
N	10,0	10,1
K	14,0	14,0
Br	30,4	30,1

Aufarbeiten der Mutterlauge.

Die Mutterlauge wurde einige Male mit nicht zu viel Wasser ausgeschüttelt und dann beide Lösungen (sowohl die wässerige als die aetherische) eingedampft. Die wässerige Lösung enthielt etwas Kaliumnitrit. Beim Einengen der aetherischen Lösung erhält man 6,5 g eines braunen Oeles, welches jedenfalls das in dem Ortho-Brombenzylcyanid enthaltene Bromtoluol darstellt.

Darstellung des freien Ortho-Bromphenyl-isonitroacetonitrils.



5 g des Kaliumsalzes wurden in ca. 100 ccm Wasser gelöst und die filtrierte Lösung gut gekühlt. Dann lässt man

unter Umrühren mit der Turbine diese Lösung zu etwa 100 g verdünnter stark gekühlter Schwefelsäure zutropfen. Es scheidet sich sofort eine weisse, milchige Trübung aus und auf dem Boden des Gefässes sammelt sich ein Oel an, welches aber bald unter Rotfärbung wachsartig erstarrt. Auf Ton lässt sich der Kuchen nicht abpressen, da er seine schmierige Beschaffenheit auch beim Festwerden nicht verliert. Man nimmt ihn daher sofort in ziemlich viel kaltem Petroläther (niedrig siedend) auf. Die Lösung ist hellgelb gefärbt und wird mit Natriumsulfat getrocknet. Jetzt wird im Vakuumexsikkator bis auf einige Kubikzentimeter eingeengt. Es scheidet sich dabei eine schwach gelb gefärbte Kristallkruste aus, die auf Ton abgepresst wird. Bei ganz langsamem Verdunsten bildet die Substanz schöne, derbe Prismen mit aufgesetzten Pyramiden. Der Körper ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine starke rote Färbung, welche auch nach langem Stehen nicht verschwindet. Mit Phenol und konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, tritt eine rosarote Färbung auf, die aber bald in Braun übergeht. Die Verbindung ist bedeutend beständiger als das entsprechende Para-Bromphenylisonitroacetonitril. Eine zur Vergleichung hergestellte Menge der Para-Verbindung war nach zweitägigem Stehen im Exsikkator völlig zersetzt und lieferte keinerlei Eisenchloridreaktion mehr. Die Färbung durch Eisenchlorid in alkoholischer Lösung verschwand schon nach 4—5 Stunden. Dagegen war bei der Ortho-Verbindung nach 8 Tagen noch keine Zersetung eingetreten, und die Färbung in alkoholischer Lösung verschwindet auch nach langem Stehen nicht. Eine Probe der Ortho-Verbindung war erst nach einigen Monaten völlig zersetzt (im zugeschmolzenen Rohr). Der Schmelzpunkt liegt bei 51—52 °. Die Ausbeute beträgt etwa 1,5 bis 2 g entsprechend 45 % der Theorie. Bei der Zersetzung nach langem Liegen war das Diparabromstilbendicyanid

$$\mathrm{Br.C_6H_4.CH.CH.C_6H_4.Br}$$
$$\mathrm{\quad\quad\quad

in Form glänzender, weisser Nädelchen entstanden. Schmelzpunkt 145 °. Ferner erhielt man noch einen in Alkohol sehr leicht löslichen öligen Körper, der nicht isoliert werden konnte.

Die Analyse der freien Verbindung ergab:

0,1539 g Substanz gaben 0,2250 g CO_2 und 0,0336 g H_2O
0,1259 g „ „ 13,2 ccm N bei 16° und 713 mm
0,1845 g „ „ 0,1432 g AgBr.

Berechnet für $C_8H_5N_2O_2Br$		Gefunden
C	39,8 %	39,9 %
H	2,1	2,4
N	11,6	11,6
Br	33,2	33,0

Eine Probe der reinen freien Verbindung wurde im Exsikkator auf einem Uhrglase bei Zimmertemperatur längere Zeit stehen gelassen und dabei von Zeit zu Zeit regelmässig abgewogen. Dabei ergaben sich durch die Abspaltung von salpetriger Säure folgende Gewichtsverluste:

Abgewogene Substanz 0,2360 g

Gewicht	am	1.	Tag:	4,9008 g	(inkl. Uhrglas)		
„	„	6.	„	4,8990 g	Verlust:	1,8	mg
„	„	7.	„	4,8990 g	„	0	„
„	„	8.	„	4,8981 g	„	0,9	„
„	„	12.	„	4,8980 g	„	0,1	„
„	„	17.	„	4,8973 g	„	0,7	„
„	„	21.	„	4,8970 g	„	0,3	„
„	„	46.	„	4,8928 g	„	4,2	„
„	„	58.	„	4,8834 g	„	9,4	„
„	„	251.	„	4,8592 g	„	41,6	„

Man sieht also, dass die Abspaltung der salpetrigen Säure und die Bildung des Diorthobromstilbendicyanids viel langsamer vor sich geht als bei der entsprechenden Para-Verbindung.

Diorthobromstilbendicyanid.

$$Br.C_6H_4.CH(CN)-CH(CN).C_6H_4.Br$$

5 g Kaliumsalz wurden in etwa 100 ccm Wasser gelöst und unter Umrühren mittels der Turbine in etwa 75 ccm verdünnte Schwefelsäure unter starker Kühlung langsam zugetropft. Wie oben tritt milchige Trübung ein und es scheidet sich das rote zähe Oel aus, welches die teilweise zersetzte freie Verbindung des Ortho-Bromphenylisonitroacetonitril darstellt. Dieses Oel wird mit Benzol ausgeschüttelt.

Bei dem Einengen der benzolischen Lösung auf dem Dampfbad war ein deutlicher Farbenumschlag von Gelb nach Rot, später wieder von Rot nach Gelb wahrnehmbar. Bei dem zweiten Farbenumschlag tritt deutlich Geruch nach salpetriger Säure auf. Es wird bis auf etwa 10—15 ccm eingeengt und stehen gelassen. Nach etwa drei Tagen war das ursprünglich gelbe ölige Produkt zu einem schmierigen Kristallbrei erstarrt, der nun in der Kälte mit einigen ccm verdünntem Alkohol behandelt wurde. Der gelbe schmierige Teil geht leicht in Lösung und es bleiben weisse Kriställchen zurück, die sich aus Alkohol umkristallisieren lassen. Der Körper ist das Diorthobromstilbendicyanid und bildet schöne weisse, wohl ausgebildete Nadeln vom Schmelzpunkt 145 °. Die Ausbeute betrug etwa $^1/_2$ g. Behufs Verarbeitung des in Alkohol leicht löslichen Teiles wurde die ganze Flüssigkeitsmenge in der Kälte abgedunstet. Dabei schied sich ein öliger rötlicher Kristallbrei aus, der ausser in Ligroin in fast allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist. Es konnte daher kein weiteres einheitliches Zersetzungsprodukt isoliert werden, da der Körper stets ölig ausfällt. (Versucht wurden Chloroform, Aceton, Eisessig, Aether, Alkohol, Methylalkohol, Benzol.)

Die Analyse des Körpers vom Schmelzpunkt 145° ergab: 0,1011 g Substanz gaben 0,0210 g H_2O und 0,1828 g CO_2
0,0754 g „ „. 4,6 ccm N bei 17° und 745 mm
0,1684 g „ „ 0,1622 g AgBr.

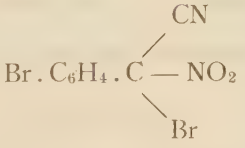
Berechnet für $C_{16}H_8N_2Br_2$		Gefunden
C	49,5 %	49,3 %
H	2,1	2,3
N	7,2	7,0
Br	41,2	41,0

Behandlung des Kaliumsalzes mit Brom.

Darstellung des Ortho-Brombenzoylcyanids.

$Br . C_6H_4 . CO . CN$

10 g Kaliumsalz wurden in etwa 100 g Wasser gelöst. Hiezu gibt man allmählich unter Umschütteln soviel Brom, bis eine leichte Braunfärbung anzeigt, dass kein Brom mehr verbraucht wird. Gleich bei den ersten Tropfen zeigt sich eine starke milchige Trübung, und allmählich scheidet sich ein gelbes Oel aus. Es wird mit Aether ausgeschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Einengen des Aethers im Vakuumexsikkator erhält man einen kristallinischen Brei, der jedoch auch bei längerem Stehen in der Kälte nicht völlig fest wird und bei ganz geringem Erwärmen schon deutlich Brom abspaltet. Eine Reinigung und Verbrennung war daher nicht möglich, es ist jedoch zweifellos, dass der Körper das Ortho-Bromphenylnitrobromacetonitril bildet.



Die Ausbeute ist beinahe quantitativ.

Dieses Oel wurde auf dem Wasserbade auf etwa 60° erwärmt. Dabei tritt eine äusserst stürmisch verlaufende Ab-

spaltung von Brom und Stickoxyd ein. Man erhält ein braunes in der Kälte rasch erstarrendes Oel. Der Körper wird dann auf Ton von den etwa anhaftenden öligen Bestandteilen gereinigt und in Ligroin vom Siedepunkt 100° etwa gelöst. Beim Erkalten kristallisiert eine sehr geringe Menge eines als Nebenprodukt entstandenen Körpers in filzigen Nädelchen vom Schmelzpunkt 250° aus. Das Ligroin wird dann völlig verdampft, und es bleibt ein stechend riechendes Oel übrig, welches in der Kälte kristallinisch erstarrt. Nach dem Abpressen auf Ton bildet die Substanz ein gelbes Pulver, welches bei etwa 63° schmilzt. Aus niedrig siedendem Ligroin kristallisiert das Ortho-Brombenzoylcyanid in schönen, büschelförmig angeordneten, derben, flachen, gelben Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 62—64°. Bei langsamer Kristallisation erhält man schöne gelbe Prismen. Die Ausbeute betrug 2 g entsprechend 54 % der Theorie.

Wie die Analyse zeigt, war das schon bekannte Ortho-Brombenzoylcyanid [1]) entstanden.

Die Analyse ergab:

0,1520 g Substanz gaben 0,2552 g CO_2 und 0,0300 g H_2O
0,2200 g „ „ 0,1964 g AgBr
0,1802 g „ „ 11,2 ccm N bei 22° und 732 mm.

Berechnet für C_8H_4ONBr		Gefunden
C	45,7 %	45,8 %
H	1,9	2,2
Br	38,1	38,0
N	6,7	6,9

Reduktion des Kaliumsalzes.

Ortho-Bromphenylaminoessigsäure.

$Br.C_6H_4.CH(NH_2)COOH$

10 g Kaliumsalz wurden in 100 g Wasser gelöst. Dazu gibt man 10 g geraspeltes Zink und 50 g Natronlauge (12-

1) Russanow, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 25, 3298 (1892).

prozentig). Ab und zu wurde umgeschüttelt. Nach 2tägigem Stehen beginnt langsam eine schwache Wasserstoffentwicklung. Dabei scheidet sich etwas Zinkoxyd aus und die Flüssigkeit erwärmt sich schwach. Nach 4—5 Tagen ist die Reduktion beendigt. Man erkennt dies daran, dass eine Probe der Flüssigkeit beim Ansäuern einen rein weissen Niederschlag gibt, — Rotfärbung würde auf sich zersetzende unveränderte Substanz hinweisen — der im Ueberschuss von Säure löslich ist. Es wird nun filtriert und Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Nach kurzem Erwärmen filtriert man von dem ausgeschiedenen Zinksulfid ab und engt das Filtrat stark ein. Dabei entweicht deutlich Ammoniak. Neutralisiert man jetzt mit Salzsäure, so fällt ein weisser Körper aus, der abgesaugt wird. Das schon vorher gefällte Zinksulfid muss mit Natronlauge ausgekocht werden, da ein Teil der Säure mit ausgefällt wird. Die auf diese Weise entstandene Ortho-Bromphenylaminoessigsäure

$$Br.C_6H_4.CH(NH_2)COOH$$

ist ziemlich schwer löslich. Sie wird aus sehr viel verdünntem Alkohol umkristallisiert und bildet weisse Nadeln, die sich beim Filtrieren zu blättrigen Massen zusammenschieben. Die Säure sublimiert bei etwa 220—225 ° ohne zu schmelzen. Die Ausbeute beträgt 3 g, also etwa 40 %.

Die Analyse ergab:

0,1462 g Substanz gaben 0,2225 g CO_2 und 0,0496 g H_2O
0,1826 g „ „ 0,1486 g AgBr
0,1642 g „ „ 9,0 ccm N bei 22 ° und 739 mm.

Berechnet für $C_8H_8BrO_2N$		Gefunden
C	41,7 %	41,5 %
H	3,5	3,8
N	6,1	6,2
Br	34,8	34,6

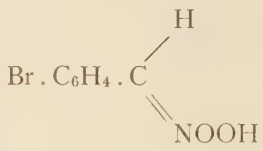
Verseifung des Kaliumsalzes mit Natronlauge.

Ortho-Bromphenylnitromethan.

$$Br . C_6H_4 . CH_2 . NO_2$$

5 g Kaliumsalz werden in etwa 100 ccm Wasser gelöst und mit 50 g 12 %iger Natronlauge zum Sieden erhitzt. Nachdem etwas Wasser verdampft ist, tritt deutlich Geruch nach Ammoniak ein, auch wird ein feuchter Streifen Lackmuspapier von den entweichenden Dämpfen deutlich gebräunt. Man setzt das Kochen unter zeitweisem Ersatz des verdampfenden Wassers solange fort, bis die Ammoniakentwicklung aufgehört hat. Dazu ist etwa 2—3 stündiges Kochen nötig. Jetzt wird bis zur beginnenden Ausscheidung eines Niederschlags eingedampft. Beim Erkalten erstarrt die ganze Flüssigkeitsmenge. Man nutscht scharf ab, und erhält einen hellbraun gefärbten Körper, der sehr schwer löslich ist, so dass er nicht unkristallisiert werden konnte. Aus Alkohol erhielt ich wenig einer gallertartigen weissen Masse. Der Körper ist das Kaliumsalz des unten beschriebenen Ortho-Bromphenylnitromethans. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt er unter sehr starker, auffallender Volumvergrösserung.

Wird dieses Kaliumsalz in Wasser gelöst, und in der Kälte mit gekühlter verdünnter Schwefelsäure angesäuert, so fällt ein weisser Körper aus, der sehr starke braune Eisenchloridreaktion zeigt und bei etwa 100° unscharf schmilzt. Dieser Körper ist wohl das Ortho-Bromphenylisonitromethan



Es lagert sich ziemlich langsam um und wird dabei leicht ölig. Da der Körper nicht umkristallisiert werden konnte, war eine Analyse unmöglich.

Blieb der oben genannte weisse Körper längere Zeit nach dem Ansäuern stehen, so konnte er nach dem Absaugen aus Petroläther von mittlerem Siedepunkt (75—85 °) umkristallisiert werden. Er bildet schöne weisse, ziemlich derbe Nadeln vom Schmelzpunkt 55—56 °. Das Ortho-Bromphenylnitromethan ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich und gibt in alkoholischer Lösung keine Eisenchloridreaktion mehr. Die Ausbeute an kristallisierter Substanz war infolge teilweiser Bildung einer öligen Form gering (0,5 g reines Produkt).

Die Analyse ergab:

0,1232 g Substanz gaben 0,1744 g CO_2 und 0,0334 g H_2O
0,1864 g „ „ 11,0 ccm N bei 18 ° und 728 mm
0,1653 g „ „ 0,1420 g AgBr.

Berechnet für $C_7H_6NO_2Br$		Gefunden
C	38,9 %	38,6 %
H	2,8	3,0
N	6,5	6,6
Br	37,0	36,6

In den meisten Fällen erhielt man den Körper nur als gelbes Oel, welches auf sehr umständliche Weise gereinigt werden muss.

Behandlung des Kaliumsalzes mit Natronlauge im Einschlussrohr.

Darstellung des Ortho-Dibromstilben.

$$Br.C_6H_4.CH = CH.C_6H_4.Br.$$

5 g Kaliumsalz werden in 15 ccm Wasser gelöst und dazu 5 ccm verdünnte (12 %ige) Natronlauge gegeben. Das Ganze wird in ein Glasrohr eingeschmolzen und 2—3 Stunden lang auf 150—160 ° erhitzt. Beim Oeffnen zeigte sich kein Druck in der Bombe. Es war ein gelb bis braun gefärbtes festes Produkt entstanden, welches mit wenig Alkohol erwärmt wird. Ein gelber, ölig schmieriger Bestandteil löst sich dabei

leicht auf. Es bleibt ein weisser, blättrig kristallinischer Körper ungelöst. Dieser wird dann aus grösseren Mengen Alkohol umkristallisiert und bildet schöne Nadeln, die sich beim Abnutschen zu seideglänzenden Blättchen verdichten. Schmelzpunkt 207—208 °. Die Ausbeute beträgt etwa ½—1 g. Der Körper ist das Ortho-Dibromstilben, wie die Analyse ergab.

0,1106 g Substanz gaben 0,2012 g CO_2 und 0,0328 g H_2O
0,1612 g „ „ 0,1782 g AgBr.

Berechnet für $C_{14}H_{10}Br_2$		Gefunden
C	49,7 %	49,6 %
H	3,0	3,3
Br	47,3	47,1

Löst man den Körper in Alkohol oder Eisessig, und gibt die berechnete Menge Brom dazu, so wird die braune Lösung nach einigem Kochen entfärbt und beim Erkalten scheiden sich schöne weisse Nädelchen aus, welche bei 225 ° unter Zersetzung schmelzen. Es ist das Diortho-Bromdibromstilben entstanden

$$Br.C_6H_4.\underset{|}{\overset{Br}{CH}} - \underset{|}{\overset{Br}{CH}}.C_6H_4.Br$$

Die Analyse ergab:

0,1510 g Substanz gaben 0,2280 g AgBr.

Berechnet für $C_{14}H_{10}Br_4$		Gefunden
Br	65,25 %	64,15 %

Aus der alkoholischen Lösung die beim Auskochen des Rohmaterials entsteht, kristallisiert ein weisser Körper vom unscharfen Schmelzpunkt 70—100 °. Unter dem Mikroskop und sogar schon mit unbewaffnetem Auge sind deutlich zwei verschiedene Kristallarten zu unterscheiden. Einerseits schöne farblose, wohl ausgebildete Nadeln und andererseits weisse Klümpchen, die an den Nadeln sitzen. Durch häufige fraktionierte Kristallisation aus Alkohol, welcher ev. mit einigen Tropfen Wasser verdünnt werden muss, sowie durch teilweise mechanische Trennung, gelang es, eine reine Substanz vom

Schmelzpunkt 86° zu erhalten. Es waren prächtige, derbe, farblose Nadeln.

Die Analyse ergab:

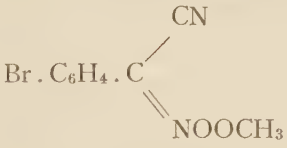
0,1030 g Substanz gaben 0,1826 g CO_2 und 0,0292 g H_2O
0,1120 g „ „ 0,2002 g CO_2 und 0,0317 g H_2O
0,1197 g „ „ 0,1306 g AgBr.

Berechnet für $C_{14}H_{10}Br$		Gefunden	
C	49,7 %	I. 48,7 %	II. 48,7 %
H	3,0	3,2	3.2
Br	47,3	46,4	

Obwohl die Substanz offenbar noch nicht ganz rein war, macht die Analyse es doch wahrscheinlich, dass ein Isomeres des Dibromstilbens, das Isostilben, vorliegt. Der zweite Körper konnte rein nicht erhalten werden. Er schmilzt bei etwa 75°.

Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz.

Darstellung des Methyläthers des Ortho-Bromphenyl-isonitroacetonitrils.



10 g Kaliumsalz werden in etwa 70—80 g Wasser gelöst, und eine wässerige Silbernitratlösung in geringem Ueberschuss zugegeben. Es fällt ein gelblicher Niederschlag aus, der abgenutscht und mit Wasser gut gewaschen wird. Schliesslich wird noch mit wenig Alkohol und endlich mit ziemlich viel Aether nachgewaschen, auf Ton gepresst und im Vakuum-Exsikkator getrocknet. Dem Lichte ausgesetzt färbt sich das Salz ziemlich rasch dunkel. Die Ausbeute ist quantitativ.

Die Analyse ergab:

0,1846 g Substanz gaben 0,0571 g Ag

Berechnet für $C_8H_4N_2O_2BrAg$		Gefunden
Ag	31,0 %	30,9 %.

5 g scharf getrocknetes Silbersalz wurden nun in einem kleinen Erlenmeyerkölbchen in eine starke Kältemischung gesetzt und etwa 4—5 g Jodmethyl, welches ebenfalls stark gekühlt wurde, auf einmal zugegeben. Nach etwa 5 Minuten nimmt man das Kölbchen aus der Kältemischung heraus und schüttelt etwas um. Nach weiteren 5 Minuten tritt deutliche Erwärmung ein, die sich sehr rasch steigert und die man auf etwa 50—70 ° steigen lässt. Dann wird wieder abgekühlt und die Reaktion auf dieselbe Weise fortgesetzt, bis keine Erwärmung mehr eintritt. Es ist darauf zu achten, dass nicht zu früh gekühlt wird, da sonst die Ausbeute sehr schlecht ist. Auch tritt leicht eine Ueberhitzung ein, wobei die gesamte Reaktionsmasse unter Feuererscheinung und starker Rauch- und Russentwicklung verpufft.

Man lässt jetzt noch einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, und äthert die stark dunkel gefärbte, unangenehm riechende Reaktionsmasse aus. Der gelb gefärbte ätherische Auszug wird mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuumexikkator eingeengt. Es scheidet sich ein Kristallbrei aus, der auf Ton gepresst wird. Der Körper ist in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Er wurde in niedrig siedendem Petroläther gelöst und der grösste Teil des Lösungsmittels im Vakuum abgesaugt. Dabei fällt der Körper in beinahe farblosen Klümpchen aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 104—105 °.

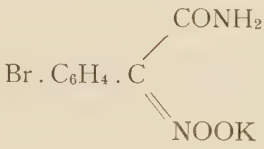
Die Analyse ergab:

0,0915 g Substanz gaben 0,1412 g CO_2 und 0,0250 g H_2O
0,1632 g „ „ 0,1193 g AgBr
0,1032 g „ „ 10,3 ccm N bei 735 mm und 20°

Berechnet für $C_8H_7N_2O_2Br$		Gefunden
C	42,3 %	42,1 %
H	2,7	3,0
N	11,0	11,0
Br	31,3	31,1

Behandlung des Kaliumsalzes mit Wasserstoffsuperoxyd.

Kaliumsalz des Ortho-Bromphenylisonitroacetamids.



22 g rohes Kaliumsalz wurden mit 90 g genau 3 %igem Wasserstoffsuperoxyd (aus Perydrol hergestellt) übergossen und dazu 4 ccm 30 %iger Natronlauge gegeben. Es begann sofort eine schwache Gasentwicklung. Erwärmt man die gesamte Reaktionsmasse auf 40—50°, so tritt eine lebhafte gleichmässige Sauerstoffentwicklung ein, während sich das Kaliumsalz allmählich löst. Nach etwa einer halben Stunde hat die Gasentwicklung aufgehört. Man lässt noch einige Zeit in der Kälte stehen, und bringt dann die klare Lösung in den Vakuumexsikkator, wo sie teilweise eingeengt wird. Es scheidet sich dabei ein beinahe farbloser Körper aus, bis schliesslich die ganze Flüssigkeit erstarrt. Jetzt wird scharf abgenutscht und es resultiert ein schwach braun gefärbter Körper, der aus Alkohol leicht umkristallisiert werden kann. Er bildet schöne, lange, beinahe farblose Nadeln, die sich bei 240° bräunen und bei ca. 258° schmelzen.

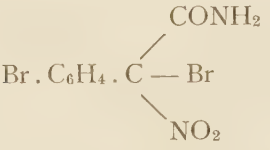
Die Analyse ergab:

0,3042 g Substanz gaben 0,0771 g K_2SO_4
0,1864 g „ „ 0,1928 g CO_2 und 0,0353 g H_2O
0,1628 g „ „ 0,0903 g AgBr.

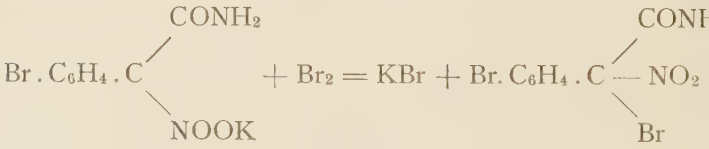
Berechnet für $C_8H_6N_2O_3BrK$		Gefunden
C	28,5 %	28,2 %
H	1,8	2,1
Br	23,8	23,6
K	11,6	11,4

Behandlung mit Brom.

Ortho-Bromphenylbromnitroacetamid.



Die bei der Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd entstandene, schwach alkalische Lösung wird mit der berechneten Menge Brom versetzt und solange geschüttelt, bis die Braunfärbung verschwunden ist. Es scheidet sich ein schwach gelblich gefärbtes Oel aus. Jetzt wird schwach angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird der grösste Teil des Aethers abgedampft und der Rest im Vakuumexsikkator längere Zeit stehen gelassen. Dabei scheidet sich eine gelbe, stark durch Oel verunreinigte Kristallmasse aus, die auch nach längerem Stehen nicht völlig erstarrt. Durch Abpressen auf Ton bekommt man schöne weisse Kriställchen, welche aus Benzol unter Zugabe von etwas Ligroin gereinigt werden können. Der Schmelzpunkt liegt bei 158 °. Der Körper ist das unter Abspaltung von Bromkalium entstandene Ortho-Bromphenylnitrobromacetamid



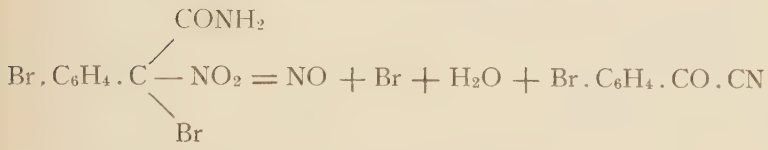
Die Analyse ergab:

0,1425 g Substanz gaben 0,1574 g AgBr.

Berechnet für $C_8H_6N_2O_3Br_2$	Gefunden
Br 47,3 %	47,0 %

Verhalten des Ortho-Bromphenolnitrobromacetamids beim Erhitzen.

Ueberführung in Benzoylcyanid.



$$Br.C_6H_4.C(CONH_2)(NO_2)(Br) = NO + Br + H_2O + Br.C_6H_4.CO.CN$$

Das bei der Bromierung des Kaliumsalzes des Amids erhaltene ölig kristallinische Produkt wird in einem Destillierkolben im Vakuum vorsichtig erwärmt. Bei etwa 100° ist eine deutliche Gasentwicklung und stürmische Abspaltung von roten Dämpfen (Stickoxyd und Brom) bemerkbar. Hat diese Reaktion aufgehört, so wird der Kolbeninhalt vollends überdestilliert. Man erhält ein hellgelbes Oel, welches bald zu schwach gelblich gefärbten Kristallen erstarrt. Aus Ligroin umkristallisiert schmilzt der Körper bei 62—64°. Er erwies sich durch Schmelzpunkt und Verhalten als das schon oben beschriebene Ortho-Brombenzoylcyanid. Wird dasselbe in Aether gelöst und mit etwas Phenylhydrazin versetzt, so fällt nach einigen Sekunden unter starker Wärmeentwicklung ein weisser kristallinischer Körper aus, der aus Alkohol in sehr schönen weissen Nadeln umkristallisiert werden kann. Auch war deutlich Blausäure durch den Geruch zu erkennen. Der Körper schmilzt bei 195—197° und ist das Phenylhydrazid der Ortho-Brombenzoesäure, wie die Analyse ergab:

$$Br.C_6H_4.CO.NH.NH.C_6H_5$$

Mit konzentrierter Schwefelsäure und Eisenchlorid erhält man sehr schöne violette Färbung.

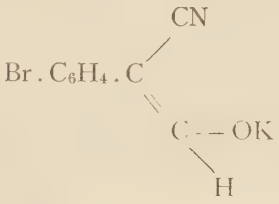
Die Analyse ergab:

0,1246 g Substanz gaben 0,0446 g H_2O und 0,2453 g CO_2
0,1427 g „ „ 12,4 ccm N bei 728 mm und 17°
0,1823 g „ „ 0,1170 g AgBr.

Berechnet für $C_{13}H_{11}N_2OBr$		Gefunden
C	53,6 %	53,7 %
H	3,8	4,0
N	9,6	9,8
Br	27,5	27,3

Kondensation von Ortho-Brombenzylcyanid mit Ameisensäureester.

Formyl(Oxomethylen)-Ortho-Brombenzylcyanid.



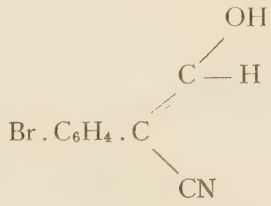
4 g Kalium wurden mit etwa 12 g Alkohol, welcher in ca. 100—150 g Aether suspendiert war, gelöst. Dazu wurde allmählich und unter Kühlung eine Lösung von 20 g Ortho-Brombenzylcyanid und 11 g Ameisensäureester in etwa 40 bis 50 g Aether gegeben. Die Flüssigkeit färbt sich sofort braun, und es scheidet sich ein pulvriges, rötliches Kondensationsprodukt aus. Nach dem Stehen über Nacht, wird dekandierend mit absolutem Aether gewaschen und schliesslich, wenn der Aether nur mehr schwach gefärbt ist, scharf abgesaugt. Man erhält so nach dem Trocknen im Exsikkator etwa 15 g eines beinahe farblosen Produkts. Durch längeres Stehen und Ausfällen mit dem Waschäther können aus der Mutterlauge noch etwa 3 g gewonnen werden. Gesamtausbeute also 18 g entsprechend 65 % der Theorie. Das Salz ist in Alkohol und Wasser leicht löslich. Am besten wird es aus Essigester umkristallisiert, wobei man sehr schöne, schneeweisse, glänzende Nadeln erhält. Das Kaliumsalz färbt sich beim Erhitzen auf 220 ° braun und schmilzt sehr unscharf zwischen 255 und 260 °. Mit sehr wenig Eisenchlorid liefert die alkoholische Lösung eine rote, mit viel eine schöne blaue Färbung. Mit Kupferacetat erhält man ein braunes Kupfersalz.

Die Analyse ergab:

0,1454 g Substanz gaben 0,2184 g CO_2 und 0,0294 g H_2O
0,2690 g „ „ 0,0873 g K_2SO_4
0,1481 g „ „ 0,1054 g AgBr
0,2023 g „ „ 9,7 ccm N bei 734 mm und 18°.

Berechnet für C_9H_5NOBrK		Gefunden
C	41,2 %	41,0 %
H	1,9	2,3
Br	30,5	30,3
N	5,3	5,4
K	14,9	14,6

Säuert man das in Wasser gelöste Salz vorsichtig in kleinen Mengen an, so fällt die freie Verbindung



als weisser, flockiger Niederschlag aus. Man nutscht ab und trocknet auf Ton im Exsikkator. Der Körper ist in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht, in Ligroin etwas schwerer löslich. Das Formylorthobrombenzylcyanid wird gereinigt, indem man es in viel niedrig siedendem Ligroin unter Zusatz von wenig Aether löst und im Vakuum einengt. Zur völligen Reinigung muss noch einige Male in Benzol gelöst und mit Ligroin ausgefällt werden. Der Körper bildet dann ein beinahe rein weisses Pulver, welches bei etwa 103—105° schmilzt. Mit Eisenchlorid erhält man eine schöne, tiefblaue Färbung.

Die Analyse ergab:

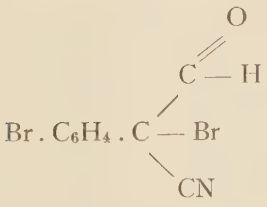
0,0908 g Substanz gaben 0,1734 g CO_2 und 0,0268 g H_2O
0,2086 g „ „ 11,8 ccm N bei 726 mm und 16°
0,1322 g „ „ 0,1077 g AgBr.

Berechnet für C_9H_6NOBr		Gefunden
C	48,2 %	48,3 %
H	2,7	3,1
N	6,3	6,4
Br	35,7	35,5

Erhitzt man den Ortho-Bromphenylformylessigester auf 165 –170 °, so spaltet er unter Braunfärbung Bromwasserstoff ab. Es konnte jedoch keine genügende Menge des entstehenden Produktes isoliert werden. Auch aus dem Kaliumsalz konnte durch Erhitzen auf 220 ° Bromkalium abgespalten werden, jedoch war auch hier die Isolierung eines Reaktionsprodukts unmöglich. Beim Kochen des Kaliumsalzes mit Natronlauge spaltet sich der Körper glatt in Ameisensäure und Ortho-Bromphenylessigsäure.

Behandlung des Kaliumsalzes mit Brom.

Ortho-Brom-Formyl-Brombenzylcyanid.



10 g der Kaliumverbindung werden in Alkohol gelöst und dazu ziemlich rasch eine 10 prozentige Lösung von Brom (in berechneter Menge) in Chloroform gegeben. Die Lösung trübt sich sofort weisslich und das Brom wird entfärbt. Nach kurzer Zeit fällt Bromkalium in beinahe berechneter Menge aus. Es wird abgesaugt und die alkoholische Lösung in etwa 2 Liter Eiswasser gegossen. Das Reaktionsprodukt fällt dann in weissen Flocken, ab und zu sogar in schönen kristallinischen Nädelchen aus. Erfolgt die Fällung zu rasch, d. h. ist zu wenig Alkohol vorhanden, so fällt der Körper leicht ölig aus. Das Ortho-Bromformylbrombenzylcyanid greift die Schleim-

häute sehr stark an und zeigt einen scharfen brennenden Geschmack. Die Ausbeute beträgt etwa 6 g, entsprechend 55 % der Theorie. Der Schmelzpunkt liegt beim gereinigten Produkt bei 62—64 °. In Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin ist der Körper sehr leicht löslich. Die Reinigung geschieht am besten aus Petrolaether (niedrig siedend), durch Abdunsten des Lösungsmittels im Vakuum. Man erhält dabei schöne derbe, schwach gelblich gefärbte Nadeln.

Die Analyse ergab:

0,1916 g Substanz gaben 0,2470 g CO_2 und 0,0360 g H_2O
0,2208 g „ „ 0,2729 g AgBr
0,2556 g „ „ 11,0 ccm N bei 16 ° und 726 mm.

Berechnet für $C_9H_5NOBr_2$		Gefunden
C	35,6 %	35,4 %
H	1,7	2,1
Br	52,8	52,6
N	4,6	4,9

Kondensation des Ortho-Bromphenylessigesters mit Ameisensäureester.

Darstellung des Ortho-Bromphenylessigesters.

$Br . C_6H_4 . CH_2 . COOC_2H_5$

40 g reines bei 145—150 ° siedendes Ortho-Brombenzylcyanid wurden in etwa 80 g absolutem Alkohol gelöst und 4—5 g Wasser zugegeben. Dann wird ein trockener Salzsäurestrom rasch durchgeleitet, so dass sich die Lösung sehr stark erwärmt. Nach etwa einer Viertelstunde tritt eine Trübung ein und es scheiden sich geringe Mengen Chlorammonium aus. Die Behandlung mit Chlorwasserstoff wird noch eine halbe Stunde fortgesetzt und dann abgekühlt. Der Gasstrom wird gleichfalls verlangsamt und die Einleitung noch eine Stunde fortgesetzt. Jetzt wird auf dem Wasserbade etwa eine halbe Stunde lang stark zum Sieden erhitzt. Dabei scheidet sich die Hauptmenge des gebildeten Salmiaks aus. Es konnten davon im ganzen etwa 8 g, entsprechend 84 % der Theorie erhalten werden. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Wasser, so scheidet sich ein gelbes Oel aus, welches mit Aether ausgeschüttelt wird. Die ätherische Lösung muss durch Ausschütteln mit Soda von Salzsäure befreit und mit Wasser gewaschen werden. Bei der letzteren Operation scheidet sich ein weisser fester Körper als lästige Emulsion aus. Er wird durch Absnugen beseitigt und bildet das Ortho-Bromphenylessigsäureamid. Er konnte aus Benzol umkristallisiert werden und schmilzt dann bei 177 °.

Die Analyse ergab:

0,1872 g Substanz gaben 11,2 ccm N bei 18 ° und 728 mm
0,1122 g „ „ 0,1855 g CO_2 und 0,0410 g H_2O.

Berechnet für C_8H_8NOBr		Gefunden
C	44,9 %	45,2 %
H	3,7	4,1
N	6,5	6,7

Als Nebenprodukt war hier also das Ortho-Bromphenylessigsäureamid entstanden

$$Br.C_6H_4.CH_2.CONH_2.$$

Die ätherische Lösung des Ortho-Bromphenylessigesters wird nach dem Trocknen abdestilliert und es verbleiben etwa 40 g eines gelben, sehr angenehm anisartig riechenden Oeles übrig, aus dem sich beim Erkalten noch eine geringe Menge des schon erwähnten festen Körpers ausscheidet. Der Ester wird dann im Vakuum destilliert. Dabei erhält man ca. 35 g einer bei 138—148 ° übergehenden Hauptfraktion. Der genaue Siedepunkt liegt unter 13 mm Druck bei 142—143 °. Der reine Ortho-Bromphenylessigester bildet ein farbloses Oel, welches im Eisschranke erstarrt und bei Zimmertemperatur wieder ölig wird. Der Schmelzpunkt liegt bei 12—14 °.

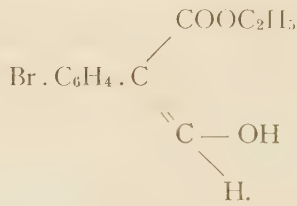
Die Analyse ergab:

0,1458 g Substanz gaben 0,2622 g CO_2 und 0,0623 g H_2O
0,1864 g „ „ 0,1434 g AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2Br$		Gefunden
C	49,4 %	49,1 %
H	4,5	4,8
Br	32,9	32,7

Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt 35 g entsprechend 72 % der Theorie.

Formyl-Orthobromphenylessigester.



Etwa 2,3 g Natrium werden in Form von Natriumdraht in Aether suspendiert. Dazu gibt man ein Gemenge von etwa 10 g Ameisensäureester (1 ½ Mol.) und 24,3 g Bromphenylessigester (1 Mol.). Fast sofort beginnt die Wasserstoff-

entwicklung. Es scheiden sich Flocken aus, und die Flüssigkeit färbt sich dunkler. Wird die Gasentwicklung zu stürmisch, was meistens nach etwa einer halben Stunde eintrifft, so kühlt man etwas mit Eiswasser ab. Nach einer weiteren halben Stunde ist die Hauptreaktion vorüber und man kann das Gemisch über Nacht sich selbst überlassen. Das Natrium ist dann völlig verschwunden, die Flüssigkeit hat sich stark dunkelbraun gefärbt und es hat sich eine geringe Menge eines roten Natriumsalzes ausgeschieden. Die Reaktionsmasse wird dann mit Wasser ausgeschüttelt. Beim Ansäuern des wässerigen Auszugs fällt ein gelbes Oel aus, welches mit Eisenchlorid eine schöne violettrote Färbung gibt. Das Ansäuern geschieht am besten unter Kühlung. Es wird dann ausgeäthert, mit Natriumsulfat getrocknet und endlich der Aether im Vakuum entfernt. Man erhält so etwa 21—22 g eines gelben Oeles, entsprechend 80 % der theoretischen Ausbeute. Aus den Mutterlaugen kann noch etwa 4 g unverändertes Ausgangsmaterial wieder erhalten werden.

Das Kupfersalz des Ortho-Bromphenylformylessigesters fällt sehr leicht ölig aus. Am besten arbeitet man mit viel Alkohol. 12 g des Reaktionsprodukts wurden in etwa 250 bis 300 ccm Alkohol aufgelöst und unter Umrühren mit einer wässerigen Kupferacetatlösung übersättigt. Das Kupfersalz scheidet sich dann in hellgrünen Flocken aus. Es ist sehr leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform und Essigäther. In Alkohol ist es etwas schwerer löslich und kann aus diesem umkristallisiert werden. Dabei fällt aber nur ein Teil des in Lösung gebrachten Kupfersalzes wieder aus. Der Rest kann mit einer Mischung von Alkohol und Wasser (im Verhältnis 1 : 1) ausgefällt werden. Das aus Alkohol kristallisierte Kupfersalz bildet sehr schöne grüne Nädelchen vom Schmelzp. 175—176 °.

Analyse des Kupfersalzes:

Berechnet für $C_{22}H_{20}O_6Br_2Cu$		Gefunden
C	43,7 %	43,4 %
H	3,3	3,6
Br	26,5	26,2

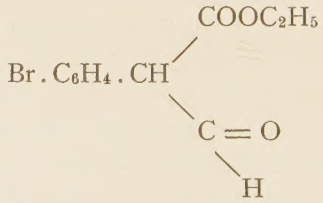
0,1428 g Substanz gaben 0,0461 g H_2O und 0,2272 g CO_2
0,1742 g „ „ 0,1073 g AgBr.

Wird der Alkohol mit Wasser ausgefällt, so erhält man ein Kupfersalz, welches einen Schmelzpunkt von 83—85 ° hat. Dieses Kupfersalz ist wohl noch durch freien Ester verunreinigt, denn bei wiederholtem Umkristallisieren stieg der Schmelzpunkt langsam. Das höher schmelzende Kupfersalz wird durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure unter Zugabe von Aether zersetzt. Beim Abdampfen des Aethers erhält man ein hellgelbes Oel mit starker violettroter Eisenchloridreaktion.

Die Analyse ergab:
0,1675 g Substanz gaben 0,2982 g CO_2 und 0,0636 g H_2O
0,1817 g „ „ 0,1251 g AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_3Br$		Gefunden
C	48,7 %	48,6 %
H	4,1	4,2
Br	29,5	29,3

Herstellung der festen (β) Form des Formyl-Orthobromphenylessigesters.



Die wässerige Lösung der nach obigem Verfahren hergestellten Natriumverbindung des Esters wird durch Einwerfen von Eisstückchen gekühlt und langsam unter turbinieren in überschüssige verdünnte, sehr stark gekühlte Schwefelsäure tropfenweise zugegeben. Es entsteht eine milchige Trübung und ein fester, schwach gelblich gefärbter Körper scheidet sich aus. Nach dem Abnutschen wird mit etwas Benzol, später

mit Ligroin gewaschen. Der Niederschlag wird dann in sehr wenig, vorher mit konzentrierter Salzsäure geschüttelten Chloroform gelöst und vorsichtig mit Ligroin versetzt. Es erscheint zuerst eine schmutzige Fällung, die abfiltriert wird. Fällt man jetzt nochmals vorsichtig mit Ligroin und lässt über Nacht stehen, so scheidet sich ein schwach gefärbter fester Körper aus. Er wird auf Ton abgepresst und liefert dann ein kristallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 79—81°. Die Eisenchloridreaktion ist fast ganz verschwunden, wird aber nach dem Schmelzen wieder sehr intensiv.

Die Analyse ergab:

0,1442 g Substanz gaben 0,0554 g H_2O und 0,2554 g CO_2

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_3Br$		Gefunden
C	48,7 %	48,3 %
H	4,1	4,3

Es war also hier möglich, die Aldoform des Esters zu isolieren. Bei der Para-Verbindung ist es Wohnlich[1]) nicht gelungen, ein Isomeres ohne Eisenchloridreaktion herzustellen.

1) Wohnlich, Dissertation Tübingen.